

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3042076号

(P3042076)

(45) 発行日 平成12年 5 月15日 (2000. 5. 15)

(24) 登録日 平成12年 3 月10日 (2000. 3. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

C 1 3 K 1/02

C 1 3 K 1/02

B 0 9 B 3/00

C 0 8 F 8/50

C 0 8 F 8/50

C 0 8 J 11/00

C 0 8 J 11/00

B 0 9 B 3/00

3 0 2 A

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-255725

(22) 出願日 平成 3 年 9 月 7 日 (1991. 9. 7)

(65) 公開番号 特開平5-31000

(43) 公開日 平成 5 年 2 月 9 日 (1993. 2. 9)

審査請求日 平成 8 年 10 月 9 日 (1996. 10. 9)

(31) 優先権主張番号 特願平2-238085

(32) 優先日 平成 2 年 9 月 8 日 (1990. 9. 8)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町 1 丁目 3 番 18 号

(72) 発明者 新井 邦夫

宮城県仙台市太白区富沢 3-4-6

(72) 発明者 阿尻 雅文

宮城県仙台市太白区三神峯 1-3-3

(72) 発明者 井川 昇

神戸市東灘区北青木 2-10-6-W6210

(72) 発明者 古田 覚士

神戸市灘区新在家南町 2-2-5

(74) 代理人 100075409

弁理士 植木 久一

審査官 鈴木 恵理子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 天然又は合成高分子化合物の選択的加水分解方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然又は合成高分子化合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水を溶媒として用い、実質的に酸又はアルカリを存在させずに選択的に加水分解することを特徴とする天然又は合成高分子化合物の選択的加水分解方法。

【請求項 2】 天然又は合成高分子化合物が、セルロース、リグニン、キチン、キトサン、絹、ナイロン、ポリエステルおよびポリウレタンよりなる群から選択される 1 種または 2 種以上である請求項 1 に記載の選択的加水分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、利用されないまま大量に廃棄されている産業・家庭廃棄物、特にこれら廃棄物

2

中の比率が高まる一方の天然又は合成高分子化合物（以下、単にポリマーということがある）を高速にしかも大量に処理して再利用可能な低～中分子有用化合物を回収することのできる方法に関し、詳細には超臨界状態または亜臨界状態にある水が良好なイオンの反応領域を形成することを利用し、ポリマー類を構成単位若しくはそれらのオリゴマー程度の結合体まで、例えばセルロースにあってはグルコース、5-HMF、種々のカルボン酸等までに効率良く分解することのできる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 産業・家庭廃棄物には、多量のバイオポリマーや合成ポリマーが含まれているが、そのほとんどが再利用されずに廃棄されているのが実情である。これらのポリマーは貴重な化学原料やエネルギー資源となり

得るものであり、これらを大量に処理して有効に利用することのできる技術の開発が望まれている。

【0003】ポリマー資源のうち最も期待されているものの1つとしては、紙、木材、わら等の農林生産物中に含まれている大量のセルロースやリグニンが挙げられる。以下、セルロースを代表的に取り挙げて説明を進める。セルロースからグルコースを生成する技術としては基本的に、①熱分解法、②酸触媒を用いた高温加水分解法、③酵素による加水分解法等、様々な方法が知られているが、いずれの方法もグルコースの大量生産方法という観点では有効な方法とは言いがたいのが実情である。

【0004】上記①の方法では、反応制御が不可能であり、グルコースの生成率が低いという欠点がある。また②の方法では、添加する酸による装置腐食や生成物からの酸除去等の問題があり、またこの様な不都合を回避する為に酸の濃度を抑制するとグルコースの生成率が低くなるという欠点がある。更に③の方法では、反応速度が遅く工業的な生産技術としては利用できない。

【0005】ところで上記従来技術のうち酸を用いる加水分解法（前記②の方法）の具体例として、第2次世界大戦中に行なわれたフォレスト・プロダクツ・ラボラトリー（Forest Products Laboratory）のJ. F. Saemanによる研究では、セルロースの酸による分解反応において、グルコースの生成速度と、望ましくないグルコースの分解の反応速度が同程度であり、高いグルコースの収率向上が見込まれないことが報告されている。

【0006】グルコースの収率を向上させる為に、セルロース含有物質をエチレンジアミン、水酸化カドミウムおよび水等で前処理を施した後酸処理する技術も提案されているが（特開昭59-160755号）、グルコースの収率は依然として十分ではなかった。更に特開昭59-500648号に見られる様に、酸の濃度を高くすることによって高収率を得る技術も提案されているが、酸の分解工程等の煩雑な処理がより一層必要となる。

【0007】一方「バイオテクノロジー・アンド・バイオエンジニアリング」[Vol. XX P503 ~525 (1978)]に記載されているHans E. Grethleinの論文（Comparison of the Economics of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint）によれば、低温下で測定されたセルロースおよびグルコースの分解反応速度から高温下の加水分解反応速度を評価すると、高温（但し300℃以下）の加水分解では、硫酸添加量が2%の場合に0.035秒の反応時間で約90%のグルコース収率が得られる可能性があることが示されている。又この思想に基づいて例えば特開昭57-129699号に示される様な装置や方法も提案されている。しかしながら、本発明者らが実験によって確認したところ、高温高圧下の水の誘電率、イオン積は低温常圧下とは大きく異なり、低温下で評価された加水分解反応速度を外挿して高温高圧下の反応速度をそのまま評価することはできないことがわかった。更に

上記の公開公報に示されている手法には操作性に難点があり、工業的大量処理技術には適用できない。上記の説明はセルロースの場合を中心に述べたが、上記の各種ポリマー廃棄物、例えばプラスチックフィルム、プラスチックボトル、プラスチックトレイ、その他各種プラスチック成形物などについても同様の問題があり、これらを選択的に分解して有用な低～中分子化合物を回収することは省資源あるいは地球環境保護における重要課題のひとつとなっている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこうした状況のもとになされたものであって、その目的は、従来技術における不都合を発生させることなく、産業・家庭廃棄物中に多量に含まれる各種ポリマーを効率良く選択的に分解して再利用できる低～中分子化合物を回収する為の最適な方法を提供する点にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成し得た本発明とは、天然又は合成高分子化合物を、超臨界状態または亜臨界状態の水を溶媒として用い、実質的に酸又はアルカリを存在させずに選択的に加水分解する点に要旨を有するものである。特に本発明は、セルロースを代表とするポリマーを分解して各種化学原料、エネルギー資源を得る方法として有用である。尚本発明で対象とするポリマーには、上記セルロースに限らず、リグニン、キチン、キトサン、絹等のバイオポリマー、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン等の合成ポリマーのいずれをも含む趣旨であり、本発明においてはこれらの1種または2種以上のポリマーを含有する廃棄物を効果的に加水分解できる。又本発明において、「実質的に酸又はアルカリを存在させず」とは、加水分解の際に酸やアルカリを積極的に添加する工程が含まれていないことを意味し、原料や前処理工程によって加水分解反応に関与しない程度の微量の酸成分やアルカリ成分が不可避免的に混入してくる様なことは許容できる趣旨である。

【0010】

【作用】本発明者らは、まずセルロースを効果的に分解する方法について様々な角度から検討した。その結果、超臨界状態または亜臨界状態の水を溶媒として用いてセルロースを加水分解することによって、実質的に酸やアルカリが存在しない条件で、20%以上の高収率で制御性良くグルコースが生成できることを見出し、その技術的意義が認められたので先に出願した（特願平2-238085号）。

【0011】超臨界状態または亜臨界状態の水による作用・効果における理論的根拠は、その全てが解明された訳ではないが、次の様に考えることができる。超臨界状態または亜臨界状態の水は、温度および圧力を制御することによって、誘電率およびイオン積（Kw）を容易且つ大幅に変化させることができる。図2は水のイオン積

(Kw) の各圧力における温度依存性を示すグラフであり、圧力が高い程高温領域までイオン積 (Kw) の高い状態を保っており、かなりの高温下においても、良好なイオンの反応 (加水分解反応や脱水反応) の為の領域を形成するものと期待できる。即ち、超臨界状態または亜臨界状態の水のイオン積や誘電率は大きく、又温度や圧力の制御によってこれらを幅広い範囲で調整できるので、この様な状態の水を加水分解反応の溶媒として用いることによって、セルロースから例えばグルコース、5-HMF、種々のカルボン酸への分解にとって最適な環境が提供されるものと考えられる。尚本発明で用いることのできるセルロース含有物質は、特に限定されるものではなく、パルプ、木材粉、木綿、とうもろこし芯、おがくず、麦わら等の様々なセルロース含有物質を用いることができる。またこれらのセルロース含有物質は、粉碎等の前処理が施されることもあり、反応器に直接またはスラリー状態で供給される。

【0012】本発明者らは、上記発明が完成された後も、様々なポリマーについて上記方法の有用性について検討を重ねてきた。その結果、超臨界状態または亜臨界状態の水を溶媒と用いて加水分解すれば、セルロースに限らず、リグニン、キチン、キトサン、絹、ナイロン、ポリエステル、ポリウレタン等の様々なポリマーにおいても効果的に選択的に加水分解されて有用な構成単位分子またはそれらのオリゴマー類を回収できることを見出し、本発明を完成した。

【0013】本発明を実施するに当たり、超臨界状態または亜臨界状態の水を形成する為には、少なくとも温度：200～800℃、圧力：2.0～90MPaの範囲で温度および圧力を適切に調整すればよいが、より好ましいのは、温度：250～450℃、圧力：5～50MPaの範囲である。

【0014】以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徹して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0015】

【実施例】図1は本発明を実施する為に構成される装置例を示す概略説明図であり、1はサンプラー、2a、2bは保圧弁、3a、3b、3cは冷却器、4は赤外線炉、5は反応管、6はプレヒーター、7は圧力計、8はポンプ、9は溶媒タンクを夫々示し、この装置は半回分式のものである。

【0016】図1に示した装置を用いて本発明方法を実施し、本発明の効果を確認した。セルロース原料として、ろ紙粉末 (40～100メッシュ) を用いた。該原料の約0.1gを反応管5に仕込み、これに常温の水を導入し、昇圧した。次に保圧弁2bより溶媒を排出させつつ加熱して設定温度に到達した後、赤外線炉4によって反応管5を200℃に予熱 (昇温時間1分) し、次いで

保圧弁2bを閉じると共に、保圧弁2aを開いて反応管5を急速に加熱した。このとき、200℃から設定温度までの昇温時間は15秒とした。そして反応器5内の水溶液を冷却した後、サンプラー1に回収し、この水溶液を窒素ガスによって蒸発乾固し、その後トリメチルシリル化し、ガスクロマトグラフィによってグルコースおよびグルコース分解生成物である5-HMFの含有量を定量した。尚蒸発乾固した水溶性成分のうち上記2成分以外の成分は、不揮発性低分子カルボン酸であり、セルロースの加水分解生成物である。また、反応温度および圧力は、夫々573K (300℃)、40MPaとし、反応時間は2分とした。

【0017】その結果、セルロースはほぼ100%加水分解されており高収率でグルコースとして回収されており、特に酸やアルカリを添加しない場合であってもグルコースが生成していることが確認できた。尚上記実験を実施した後は、反応管中のセルロース結晶は完全に消失していた。

【0018】圧力を変化させたときのグルコースの収率を評価した結果を図3に示す。尚反応温度はほぼ一定 (390～400℃) とした。また反応圧力は25MPa、30MPa、35MPaとし、反応時間は2分である。図3から明らかであるが、圧力を調節することにより、グルコースの収率を制御できることがわかった。

【0019】図4は本発明を実施する為に構成される装置の他の例を示す概略説明図であり、図中10はポンプ、11は溶媒回収用タンクを夫々示し、その他の部分は図1に示した構成と対応しており、同一の参照符号が付してある。尚図4に示した装置は、連続的に測定可能な流通式装置の構成である。

【0020】本発明者らは、様々なポリマーについて本発明を実施して分解実験を行ない、本発明の効果について検討した。このときセルロースの分解反応実験は、図4に示した流通式装置を用いて行なった。即ち2重量%のセルローススラリーを送液し、400℃、30MPaの条件で熱水と接触させ、1分間反応させた後、冷却・減圧して回収し、その重量を測定して転化率を算出した。

【0021】一方、セルロース以外のポリマーの分解反応実験は、回分式装置を用いて行なった。即ち反応管 (容積6ml、SUS製) に各ポリマー約0.5gと水3mlを仕込み、反応管内を窒素置換した後、400℃に加熱された金属浴に反応管を入れ、急速 (800K/min) に昇温した。400℃、30MPaの条件で1分間反応させた後、反応管を冷水に入れて急冷し、反応管内のポリマー残渣を回収してその重量を測定し、転化率を算出した。尚、転化率とはポリマーが分解して他の物質に変化した割合を示すものであり、例えば転化率が1.0とはポリマーの100%が分解したことを意味する。

【0022】その結果を表1に示すが、いずれのポリマーにおいても短時間で速やかに選択的な加水分解が進行しており、ポリマーの大量処理技術としての有効性が示唆された。このとき常圧下の熱分解反応に見られるような大量のガスの発生はほとんどみられず、加水分解反応\*

\*や脱水反応などのイオンの反応が生じていると考えられた。尚表1には各ポリマーの結合形式についても示した。

【0023】

【表1】

ポリマー	結合形式	転化率
セルロース	-O-	1.0
木材	-O-, -CH <sub>2</sub> -, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -等	0.78 *
リグニン	-O-, -CH <sub>2</sub> -, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -等	0.90
キチン	-O-	1.0
キトサン	-O-	1.0
絹	-NH-CO-	1.0
ナイロン	-NH-CO-	1.0
ポリエステル	-C-O-    O	1.0
ポリウレタン	-NH-C-O-    O	1.0

\* ) 残渣は一部炭化していた。

【0024】図4に示した装置を用い、2重量%のセルローススラリーを送液して様々な圧力で反応させ（温度400℃）、反応液を高速クロマトグラフィーで分析し、反応生成物組成を決定し、セルロース分解反応生成物組成の圧力依存性について調査した。その結果を図5に示すが、圧力の増圧に伴ないイオンの反応である加水分解反応及び脱水反応生成物（セロビオース、グルコース、5-HMF、マンノース、1, 6-アンヒドログルコピラノース、1, 6-アンヒドロマンノピラノース等）の収率は増大し、熱分解反応生成物（アセトン）の収率は減少している。これは圧力が増大すると、水のイオン積が大きくなり、イオン反応がより支配的になってグルコース結合の選択的加水分解反応が優先的に進行するためであると考えられる。

【0025】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、超臨界または亜臨界の水を溶媒として用いることによって、実質的に酸又はアルカリが存在しない条件でポリマーを効果的に選択的分解することができる様になった。この様な本発明方法はポリマーを多量に含む産業・家庭廃棄物の大量処理技術、特にそれらから有用化合物を選

30 択的に回収する技術として大いに期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を実施する為に構成される装置例を示す概略説明図である。

【図2】 水のイオン積の各圧力における温度依存性を示すグラフである。

【図3】 グルコースの収率に圧力の関係を示すグラフである。

【図4】 本発明を実施する為に構成される装置の他の例を示す概略説明図である。

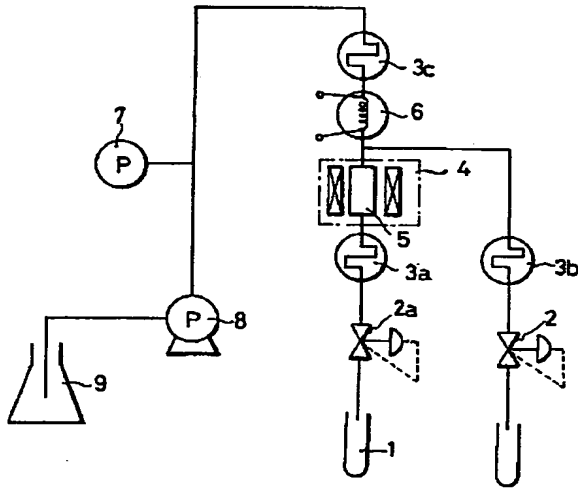
40 【図5】 セルロースの分解反応生成物組成に対する圧力依存性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 サンプラー
- 2 a, 2 b 保圧弁
- 3 a, 3 b, 3 c 冷却器
- 4 赤外線炉
- 5 反応管
- 6 プレヒーター
- 7 圧力計
- 50 8, 10 ポンプ

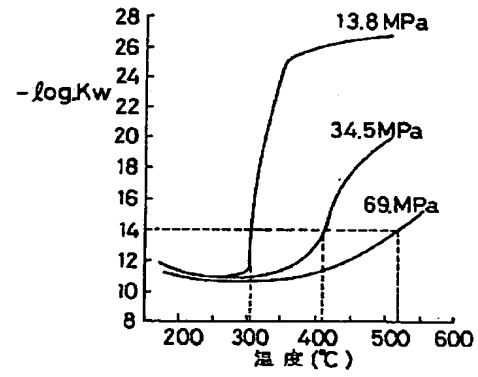
9 溶媒タンク

【図 1】

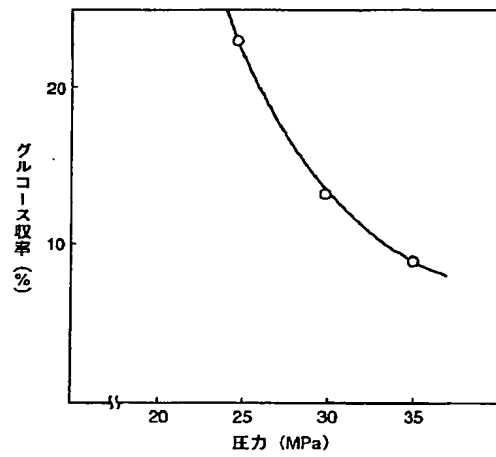


\* \* 1 1 溶媒回収用タンク

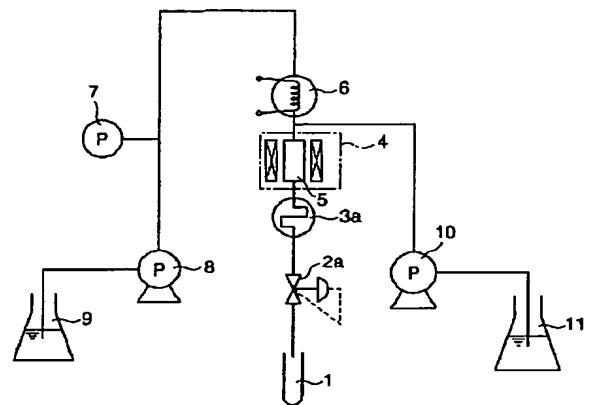
【図 2】



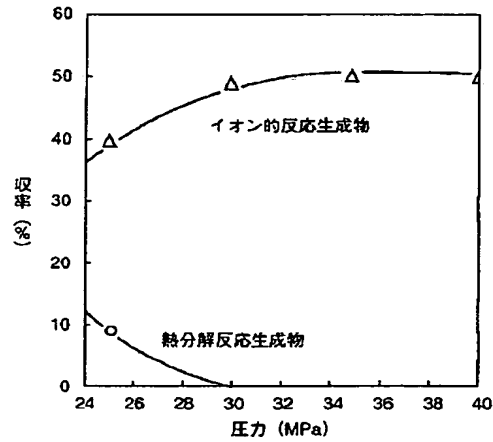
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 福里 隆一

芦屋市高浜町 9-1-1912

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C13K 1/00 - 1/02

B09B 3/00

C08F 8/50

C08J 11/00

BIOSIS (DIALOG)

CA (STN)

(56)参考文献 特開 昭61-66789 (JP, A)

「Energy from Biomass and Wastes▲XII I▼」(1900) Institute of Gas Technology Chicago発行, p. 1329-1347

CLAIMS

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Nature hydrolyzing nature or a synthetic high polymer selectively without making acid or alkali exist substantially using water of a supercritical state or a subcritical state as a solvent, or an alternative hydrolyzing method of a synthetic high polymer.

[Claim 2] The alternative hydrolyzing method according to claim 1 which is one sort chosen from a group which nature or a synthetic high polymer becomes from cellulose, lignin, a kitchen, chitosan, silk, nylon, polyester, and polyurethane, or two sorts or more.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]The industry and the domestic waste discarded by the large quantity while this invention has not been used, Nature or a synthetic high polymer with an especially increasing steadily ratio in these wastes. About the method that it can process (it may only be hereafter called polymer) at high speed and in large quantities, and the recyclable molecule useful compounds in low – can be collected, The water which is in a supercritical state or a subcritical state in detail uses forming a good ion reaction region, and polymer even the combination of constitutional units or those oligomer extent, For example, if it is in cellulose, it is related with the method of decomposing efficiently by glucose, 5-HMF, various carboxylic acid, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art]Although a lot of biopolymers and synthetic polymer are contained in industry and a domestic waste, the actual condition is discarded without reusing the most. These polymer can serve as a precious chemical raw material and energy resource, and development of the art in which these can be processed in large quantities and can be used effectively is desired.

[0003]As one of what [ the ] is most expected among polymer resources, a lot of cellulose and lignin which are contained in agriculture-and-forestry products, such as paper, wood, and straw, are mentioned. Hereafter, cellulose is taken typically, is mentioned and explanation is advanced. although various methods, such as a hydrolysis method by an elevated-temperature hydrolysis method and \*\* enzyme using \*\* thermal decomposition method and \*\* acid catalyst fundamentally as art which generates glucose from cellulose, are known, as for the method in the viewpoint of the mass production method of glucose with any effective method, what it is hard to say is the actual condition.

[0004]In the method of the above-mentioned \*\*, there is a fault that reaction control is impossible and the yield of glucose is low. In the method of \*\*, in order for there to be problems, such as device corrosion by the acid to add and acid removal from output, and to avoid such inconvenience, when the concentration of acid is controlled, there is a fault that the yield of glucose becomes low. In the method of \*\*, it cannot use as manufacturing technique with it. [ slow reaction velocity and ] [ industrial ]

[0005]By the way, as an example of the hydrolysis method (the method of the aforementioned \*\*) using acid, among the above-mentioned conventional technologies, In research by J.F.Saeman of Forest products laboratory (Forest Products Laboratory) performed during World War II. In the decomposition reaction by acid of cellulose, the generation rate of glucose and the reaction velocity of decomposition of glucose which is not desirable are comparable, and it is reported that the improvement in yield of high glucose is not expected.

[0006]In order to raise the yield of glucose, the art which carries out acid treatment of it after pretreating the quality of a cellulose inclusion with ethylenediamine, cadmium hydroxide, water, etc. was also proposed, but (JP,59-160755,A) the yield of glucose was not still enough. The art of obtaining high yield by making concentration of acid high is also proposed so that JP,59-500648,A may see, but complicated processing of the decomposition process of acid, etc. is further needed.



**TECHNICAL FIELD**

---

[Industrial Application] The industry and the domestic waste discarded by the large quantity while this invention has not been used, Nature or a synthetic high polymer with an especially increasing steadily ratio in these wastes. About the method that it can process (it may only be hereafter called polymer) at high speed and in large quantities, and the recyclable molecule useful compounds in low – can be collected, The water which is in a supercritical state or a subcritical state in detail uses forming a good ion reaction region, and polymer even the combination of constitutional units or those oligomer extent, For example, if it is in cellulose, it is related with the method of decomposing efficiently by glucose, 5-HMF, various carboxylic acid, etc.

[Description of the Prior Art] Although a lot of biopolymers and synthetic polymer are contained in industry and a domestic waste, the actual condition is discarded without reusing the most. These polymer can serve as a precious chemical raw material and energy resource, and development of the art in which these can be processed in large quantities and can be used effectively is desired.

[0003] As one of what [ the ] is most expected among polymer resources, a lot of cellulose and lignin which are contained in agriculture-and-forestry products, such as paper, wood, and straw, are mentioned. Hereafter, cellulose is taken typically, is mentioned and explanation is advanced. although various methods, such as a hydrolysis method by an elevated-temperature hydrolysis method and \*\* enzyme using \*\* thermal decomposition method and \*\* acid catalyst fundamentally as art which generates glucose from cellulose, are known, as for the method in the viewpoint of the mass production method of glucose with any effective method, what it is hard to say is the actual condition.

[0004] In the method of the above-mentioned \*\*, there is a fault that reaction control is impossible and the yield of glucose is low. In the method of \*\*, in order for there to be problems, such as device corrosion by the acid to add and acid removal from output, and to avoid such inconvenience, when the concentration of acid is controlled, there is a fault that the yield of glucose becomes low. In the method of \*\*, it cannot use as manufacturing technique with it. [ slow reaction velocity and ] [ industrial ]

[0005] By the way, as an example of the hydrolysis method (the method of the aforementioned \*\*) using acid, among the above-mentioned conventional technologies, In research by J.F.Saeman of Forest products laboratory (Forest Products Laboratory) performed during World War II. In the decomposition reaction by acid of cellulose, the generation rate of glucose and the reaction velocity of decomposition of glucose which is not desirable are comparable, and it is reported that the improvement in yield of high glucose is not expected.

[0006] In order to raise the yield of glucose, the art which carries out acid treatment of it after pretreating the quality of a cellulose inclusion with ethylenediamine, cadmium hydroxide, water, etc. was also proposed, but (JP,59-160755,A) the yield of glucose was not still enough. The art of obtaining high yield by making concentration of acid high is also proposed so that JP,59-500648,A may see, but complicated processing of the decomposition process of acid, etc. is further needed.

[0007] The paper (Comparison of the Economics.) of Hans E.Grethlein indicated to "biotechnology and bioengineering [Vol.XX P 503-525] (1978)" on the other hand According to of Acid and Enzymatic Hydrolysis of Newsprint. When the hydrolysis reaction speed under an elevated temperature is evaluated from the cellulose measured under low temperature, and the decomposition reaction speed of glucose, in hot (however, 300 \*\* or less) hydrolysis. It is 0.035 when a sulfuric acid addition is 2%. It is shown that the glucose yield of about 90% may be obtained in the reaction time of a second. A device and a method as shown in JP,57-129699,A based on this thought are also proposed. However, when this invention persons checked by experiment, it turned out that the dielectric constant of the water under high temperature high pressure and the ionic product cannot differ greatly from the bottom of low-temperature ordinary pressure, the hydrolysis reaction speed evaluated under low temperature cannot be extrapolated, and reaction velocity under high temperature high pressure cannot be evaluated as it is. A difficulty is among the techniques shown in the above-mentioned publication before examination at operativity, and it cannot apply to industrial extensive treatment technique. Although the above-mentioned explanation was described focusing on the case of cellulose, There is a problem with the same said of above-mentioned various polymer wastes, for example, plastic film, plastic bottle, plastic tray, other various plastic-molding things, etc., It is one of the important problems in saving resources or earth environment protection to decompose these selectively and to collect the useful molecular compounds in low -.

**EFFECT OF THE INVENTION**

---

[Effect of the Invention] This invention is constituted as mentioned above and can carry out preferential degradation of the polymer now effectively by using supercritical or subcritical water as a solvent on the conditions in which acid or alkali does not exist substantially. Such this invention method is very expectable as the extensive treatment technique of the industry and the domestic waste which contains polymer so much, especially art of collecting useful compounds from them selectively.

**TECHNICAL PROBLEM**

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made by the basis of such a situation and the purpose, It is in the point of providing the optimal method for collecting the molecular compounds in low - which decompose selectively efficiently and can reuse the various polymer contained so much in industry and a domestic waste without generating the inconvenience in conventional technology.

**MEANS**

[Means for Solving the Problem] This invention which could attain the above-mentioned purpose has a gist at a point which hydrolyzes nature or a synthetic high polymer selectively without making acid or alkali exist substantially using water of a supercritical state or a subcritical state as a solvent. Especially this invention is useful as a method of decomposing polymer which makes cellulose representation and obtaining various chemical raw materials and an energy resource. In target polymer, by this invention, biopolymers, such as not only the above-mentioned cellulose but lignin, a kitchen, chitosan, silk, etc., It is the meaning containing all of synthetic polymer, such as nylon, polyester, and polyurethane, and waste which contains one sort or two sorts or more of these polymer in this invention can be hydrolyzed effectively. In this invention, saying "acid or alkali is not made to exist substantially." It is the permissible meaning that a little acid components and alkali components of a grade which means that a process of adding acid and alkali positively in the case of hydrolysis is not included, and participates in a hydrolysis reaction according to neither a raw material nor a head end process mix unescapable.

## OPERATION

[Function] This invention persons examined cellulose from various angles about how to decompose effectively first. On as a result, the conditions in which neither acid nor alkali exists substantially by hydrolyzing cellulose, using the water of a supercritical state or a subcritical state as a solvent. It found out that glucose was generable with sufficient controllability with the high yield of not less than 20%, and since the technical meaning was accepted, it applied previously (Japanese Patent Application No. No. 238085 [ two to ]).

[0011] The rationale in the operation and effect by the water of a supercritical state or a subcritical state can be considered as follows, although not the all were solved. The water of a supercritical state or a subcritical state can change a dielectric constant and an ionic product ( $K_w$ ) easily and substantially by controlling temperature and a pressure. Drawing 2 is a graph which shows the temperature dependence in each pressure of the ionic product ( $K_w$ ) of water, and it is maintaining the high state of the ionic product ( $K_w$ ) to the high temperature region, so that a pressure is high, and it can be expected to form the field for a good ion reaction (a hydrolysis reaction and dehydration) under a remarkable elevated temperature. Namely, since the ionic product and dielectric constant of water of a supercritical state or a subcritical state are large and these can be adjusted with control of temperature or a pressure in the broad range, By using the water of such a state as a solvent of a hydrolysis reaction, it is thought that the environment optimal for the decomposition to glucose, 5-HMF, and various carboxylic acid from cellulose is provided. The quality of a cellulose inclusion in particular that can be used by this invention is not limited, and various quality of a cellulose inclusion, such as pulp, wood powder, cotton, a corn core, sawdust, and straw, can be used for it. Since pretreatment of grinding etc. is performed, such quality of a cellulose inclusion is supplied to a reactor by direct or a slurry regime.

[0012] This invention persons came [ polymer / various ] examination in piles about the usefulness of the described method, even after the above-mentioned invention was completed. As a result, if the water of a supercritical state or a subcritical state is used with a solvent and it hydrolyzes, It found out that it was selectively hydrolyzed effectively also in various polymer, such as not only cellulose but lignin, a kitchen, chitosan, silk, nylon, polyester, polyurethane, etc., and useful constitutional unit molecules or those oligomer could be collected, and this invention was completed.

[0013] In order to form the water of a supercritical state or a subcritical state in carrying out this invention, Although what is necessary is just to adjust temperature and a pressure appropriately in the range of temperature: 200–800 \*\* and pressure: 2.0 – 90MPa even if small, the range of temperature: 250–450 \*\* and pressure: 5 – 50MPa is more preferred.

[0014] Although an example explains this invention still in detail below, the following example is not a thing of the character which limits this invention, and each thing marked and done to the meaning of front and a postscript for a design variation is included in the technical scope of this invention.

## EXAMPLE

[Example] Drawing 1 is an approximate account figure showing the example of a device constituted in order to carry out this invention, 1 -- a sampler, 2a, and 2b -- a dwelling valve, and 3a, 3b and 3c -- a condensator and 4 -- an infrared furnace and 5, a pre-heater and 7 show a pressure gauge, 8 shows a pump, as for 9, a coil and 6 show a solvent tank, respectively, and this device is a thing of a half a times part type.

[0016] this invention method was enforced using the device shown in drawing 1, and the effect of this invention was checked. As a cellulose raw material, filter paper powder (40-100 meshes) was used. About 0.1 g of this raw material was taught to the coil 5, and pressure up of the water of ordinary temperature was introduced and carried out to this. Next, after heating making a solvent discharge from dwelling valve 2b and reaching preset temperature, at the infrared furnace 4, preheated the coil 5 at 200 \*\* (heating-up-time 1 minute), and, subsequently dwelling valve 2b was closed, and the dwelling valve 2a was opened and the coil 5 was heated quickly. At this time, the heating up time from 200 \*\* to preset temperature was made into 15 seconds. And it is the bottom about a fixed quantity of content of 5-HMF which it collects to the sampler 1 and this solution is evaporated to dryness with nitrogen gas after cooling the solution in the reactor 5, and it trimethylsilylates after that, and are glucose and a glucose decomposition product by a gas chromatography. Ingredients other than the two above-mentioned ingredient are nonvolatile low molecule carboxylic acid among the water-soluble materials evaporated to dryness.

It is a hydrolysis product of cellulose.

Reaction temperature and a pressure were set to 573K (300 \*\*) and 40MPa, respectively, and reaction time was made into 2 minutes.

[0017] It is hydrolyzed about 100% and cellulose was collected as glucose with high yield, and the result has checked that glucose was generating, even if it was a case where in particular acid or alkali were not added. After conducting the above-mentioned experiment, the cellulose crystal in a coil had disappeared thoroughly.

[0018] The result of having evaluated the yield of glucose when changing a pressure is shown in drawing 3. Reaction temperature was mostly considered as regularity (390-400 \*\*). Setting reaction pressure to 25MPa, 30MPa, and 35MPa, reaction time is 2 minutes. Although it was clear from drawing 3, by adjusting a pressure showed that the yield of glucose was controllable.

[0019] Drawing 4 is an approximate account figure showing other examples of the device constituted in order to carry out this invention, ten in a figure shows a pump, 11 shows the tank for solvent recovery, respectively, other portions correspond with the composition shown in drawing 1, and the same reference mark is attached. The device shown in drawing 4 is the composition of a continuously measurable circulation type device.

[0020] This invention persons carried out this invention about various polymer, conducted the decomposition experiment, and examined the effect of this invention. At this time, the decomposition reaction experiment of cellulose was conducted using the circulation type device shown in drawing 4. Namely, after having sent 2% of the weight of the cellulose slurry, making it \*\*\*\* with hot water on condition of 400 \*\* and 30MPa and making it react for 1 minute, the inversion rate was computed by having cooled and decompressed, having collected and having measured the weight.

[0021] On the other hand, the decomposition reaction experiment of polymer other than cellulose was conducted using the batch process device. That is, after teaching about 0.5 g of each polymer, and 3 ml of water to the coil (a capacity of 6 ml, and the product made from SUS) and carrying out the nitrogen purge of the inside of a coil, the coil was put into the metal bath heated by 400 \*\*, and temperature up was carried out to urgency (800 K/min). After making it react for 1 minute on condition of 400 \*\* and 30MPa, the coil was put into chilled water and quenched, the polymer residue in a coil was collected, the weight was measured, and the inversion rate was computed. An inversion rate shows the rate which polymer decomposed and changed to other substances, and means that 100% of polymer decomposed [ the inversion rate ] in 1.0.

[0022] Although the result was shown in Table 1, also in which polymer, alternative hydrolysis was advancing promptly for a short time, and the validity as extensive treatment technique of polymer was suggested. It was thought that most generating of a lot of gas which is looked at by the thermal decomposition reaction under ordinary pressure at this time was not seen, but reactions like ion, such as a hydrolysis reaction and dehydration, had produced it. The coupling case of each polymer was also shown in Table 1.

[0023]

[Table 1]

ポリマー	結合形式	転化率
セルロース	-O-	1.0
木材	-O-, -CH <sub>2</sub> -, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -等	0.78 *
リグニン	-O-, -CH <sub>2</sub> -, -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -等	0.90
キチン	-O-	1.0
キトサン	-O-	1.0
絹	-NH-CO-	1.0
ナイロン	-NH-CO-	1.0
ポリエステル	-C-O-    O	1.0
ポリウレタン	-NH-C-O-    O	1.0

\*) 残渣は一部炭化していた。

[0024] Sent 2% of the weight of the cellulose slurry, it was made to react by various pressures using the device shown in drawing 4 (temperature of 400 \*\*), high speed chromatography analyzed reaction mixture, the resultant presentation was determined, and the pressure dependency of the cellulose decomposition resultant presentation was investigated. Although the result is shown in drawing 5, the hydrolysis reaction which is a reaction like ion in connection with the boost of a pressure, and dehydration output (cellobiose.) Yield, such as glucose, 5-HMF, mannose, 1,6-anhydro glucopyranose, and 1,6-anhydro MANNO pyranose, increases, and the yield of thermal decomposition reaction output (acetone) is decreasing. The ionic product of water will become large, an ionic reaction will become more dominant, and this will be considered to be for the alternative hydrolysis reaction of a glucose bond to advance preferentially, if a pressure increases.



## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an approximate account figure showing the example of a device constituted in order to carry out this invention.

[Drawing 2] It is a graph which shows the temperature dependence in each pressure of the ionic product of water.

[Drawing 3] It is a graph which shows the relation of a pressure to the yield of glucose.

[Drawing 4] It is an approximate account figure showing other examples of the device constituted in order to carry out this invention.

[Drawing 5] It is a graph which shows the pressure dependency over the decomposition reaction output presentation of cellulose.

### [Description of Notations]

1 Sampler

2a and 2b Dwelling valve

3a, 3b, and 3c Condensator

4 Infrared furnace

5 Coil

6 Pre-heater

7 Pressure gauge

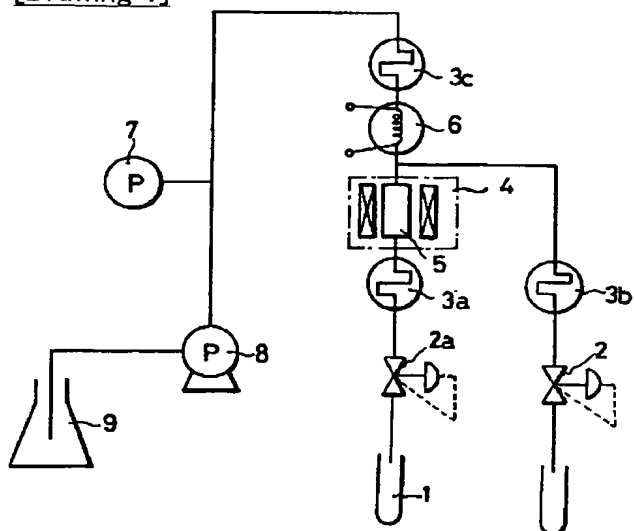
8 and 10 Pump

9 Solvent tank

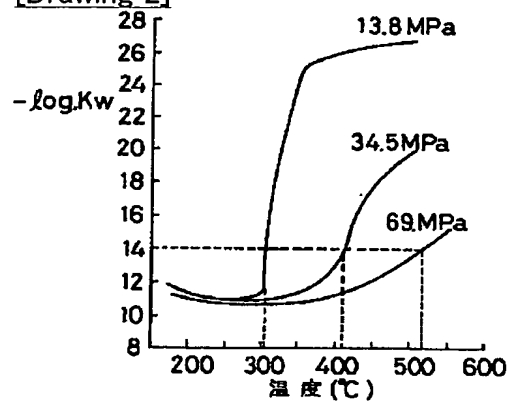
11 The tank for solvent recovery

## DRAWINGS

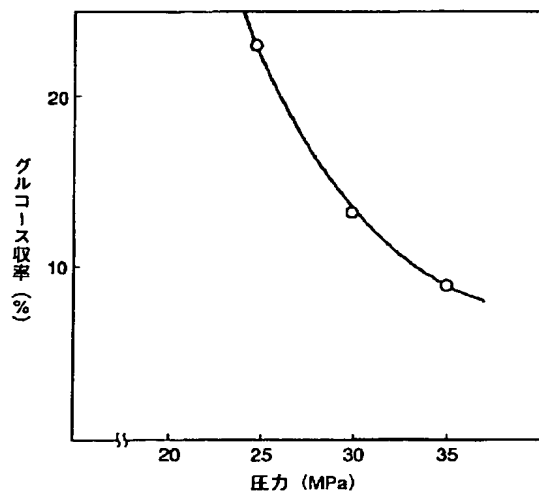
[Drawing 1]



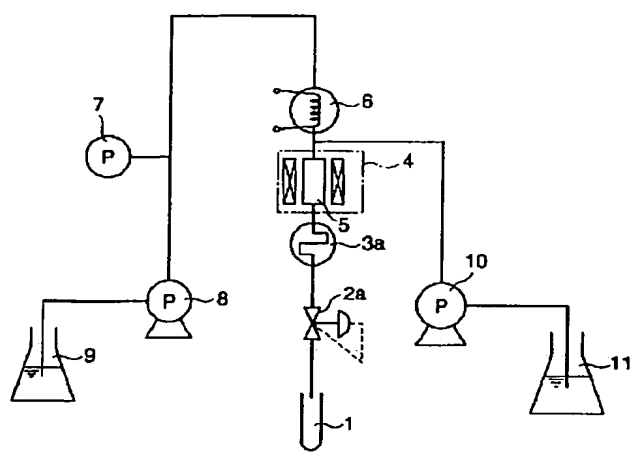
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]

